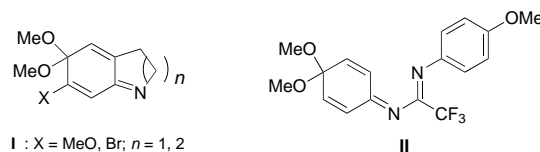


- [4] B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259–281.
- [5] Neuere Übersichten: A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473–2506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379–2411; S. Bräse, A. de Meijere in *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 99–166; E.-i. Negishi, C. Coperet, S. Ma, S.-Y. Liou, F. Liu, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 365–393; R. Grigg, V. Sridharan in *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Vol. 12* (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 299–322.
- [6] a) F. E. Meyer, P. J. Parsons, A. de Meijere, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6487–6488; b) F. E. Meyer, J. Brandenburg, P. J. Parsons, A. de Meijere, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 390–392.
- [7] H. Henniges, F. E. Meyer, U. Schick, F. Funke, P. J. Parsons, A. de Meijere, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 11545–11578.
- [8] Eine verwandte vollständig intramolekulare Dominoreaktion von 2-substituierten 1-En-6,11-diinen und Homologen zu tricyclischen Gerüsten mit einem dreigliedrigen Ring: C. H. Oh, J. H. Kang, C. Y. Rhim, J. H. Kim, *Chem. Lett.* **1998**, 375–376.
- [9] Die Verbindungen **6**, **9**, **12a** und **16** wurden nach gängigen Verfahren in fünf bis acht Syntheseschritten unter Nutzung von Malonester-Alkylierungen und Additionen von Alkyl-Grignard-Verbindungen an Aldehyde zur C-C-Bindungsknüpfung aus geeigneten Bausteinen zusammengesetzt.
- [10] Alle neuen Verbindungen wurden anhand ihrer NMR-, IR- und MS-Daten sowie durch Elementaranalysen oder Hochauflösungs-Massenspektren vollständig charakterisiert.
- [11] Der Palladacyclus wurde aus Pd(OAc)<sub>2</sub> und (oTol)<sub>3</sub>P hergestellt: W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1989–1992; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1844–1848.
- [12] Palladium-katalysierte Ringschlüsse von achtegliedrigen Ringen sind relativ selten: S. E. Gibson (née Thomas), R. J. Middleton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1743–1744; S. E. Gibson (née Thomas), N. Guillo, R. J. Middleton, A. Thuilliez, M. J. Tozer, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 447–455.
- [13] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-103255 (*cis*-**17**), -103256 (**14a**) und -103257 (Epoxid aus **11a**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] Eine derartige  $\gamma$ -Hydrideliminierung ist äquivalent einer  $\gamma$ -C-H-Aktivierung. Über eine  $\delta$ -C-H-Aktivierung an einer *tert*-Butylgruppe wurde berichtet: G. Dyker, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 117–119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 103–105.
- [15] Metallcarben- (einschließlich Platincarben-) Komplexe sind als Intermediate in Kaskadencyclisierungen von 1,6-Dien-11-inen zu Cyclopropan-verknüpften tetracyclischen Systemen formuliert worden, jedoch wurden sie in den berichteten Fällen nicht durch  $\alpha$ -Dehydrobromierung gebildet: N. Chatani, K. Kataoka, S. Murai, N. Furukawa, Y. Seki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9104–9105.

## Direkte Synthese von N-Arylchinoniminacetalen und Chinolimininen aus Acetalen\*\*

M. Carmen Carreño,\* Juan M. Cuerva, María Ribagorda und Antonio M. Echavarren\*

Obleich Chinonimine und -diimine in der Chemie schon seit langem bekannt sind,<sup>[1]</sup> ist ihr Synthesepotential noch nicht intensiv erforscht worden.<sup>[2,3]</sup> Die am breitesten anwendbare Methode zur Herstellung dieser Verbindungen beruht auf der chemischen Oxidation von *p*-Methoxyaniliden oder *p*-Phenylendiamiden<sup>[3a,b]</sup> mit Cer(IV)-Salzen<sup>[4]</sup> oder Pb(AcO)<sub>4</sub>.<sup>[5]</sup> Jedoch ist das Vorhandensein einer Imidgruppe (*N*-Acyl- oder *N*-Arylsulfonyl-Substituent) notwendig, um die Zersetzung des Oxidationsprodukts zu verhindern. Obwohl *N*-acylierte Chinoniminacetale<sup>[6]</sup> leicht durch anodische Oxidation substituierter Anilide zugänglich sind,<sup>[7]</sup> ermöglicht die elektrochemische Oxidation von *p*-Aminophenolen<sup>[8]</sup> nur die In-situ-Herstellung von einfachen Chinonimininen, die nicht in reiner Form isoliert werden können, da sie unter den oxidierenden Bedingungen instabil sind. Die wenigen bislang beschriebenen Beispiele für *N*-Alkylchinonimine sind labile Derivate vom Typ **I**.<sup>[9]</sup> Mit Verbindung **II** wurde vor nicht allzu langer Zeit ein neuer Typ von *N*-geschützten Chinoniminacetalen durch Oxidation eines Trifluormethylamidins hergestellt.<sup>[10]</sup>



Wir untersuchten im Zusammenhang mit einem Projekt, das die Totalsynthese von Pyridoacridinalkaloiden durch Cycloaddition<sup>[11]</sup> zum Inhalt hatte, die Kondensation von Chinonacetalen mit Anilinen. Überraschenderweise fanden wir, daß die Umsetzung der Acetale mit Anilinen zu den entsprechenden Iminen führte, ohne daß ein Katalysator zugesetzt worden war.

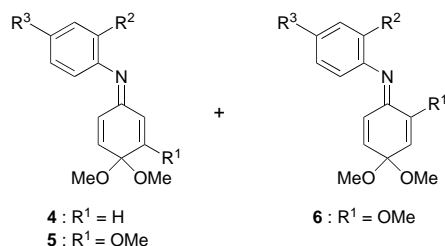
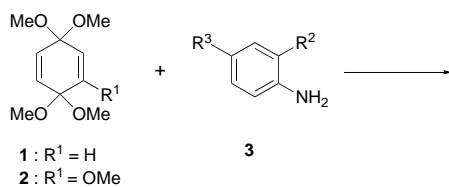
Wie in Tabelle 1 gezeigt ist, reagierte das Bisacetal **1**<sup>[12]</sup> mit Anilinen bei 36–80 °C unter Bildung der Derivate **4** [Gl. (1)]. Die Reaktionen wurden ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen an Luft durchgeführt. Interessanterweise reagierte *p*-Methoxyanilin **3b** nicht mit **1** (Nr. 1), während das weniger nucleophile *p*-Nitroanilin **3c** glatt zum Chinoniminmonoace-

[\*] Prof. M. C. Carreño, Prof. A. M. Echavarren, Dr. J. M. Cuerva, M. Ribagorda  
Departamento de Química Orgánica  
Universidad Autónoma de Madrid  
Cantoblanco, E-28049 Madrid (Spanien)  
Fax: (+349) 1-397-3966

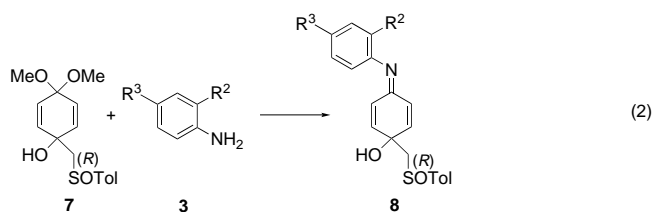
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) gefördert (Projekte PB95-0174 von M.C.C. und PB97-0002 von A.M.E.). Wir danken dem Ministerium für Erziehung und Kultur (Spanien) für ein Doktorandenstipendium (M.R.).



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.



tal **4c** (Nr. 2) umgesetzt werden konnte. Die Reaktion von **1** mit *o*-Aminozimtaldehyd-*N,N*-dimethylhydrazon<sup>[13]</sup> wurde ohne Lösungsmittel durchgeführt und lieferte **4g** (Nr. 3). Das Bisacetal **2**<sup>[12]</sup> war reaktiver als **1**, und seine Umsetzung führte regioselektiv in guten bis sehr guten Ausbeuten zu den Verbindungen **5**, die als Mischungen der *anti*- und *syn*-Isomere erhalten wurden (Nr. 4–13). In wenigen Fällen wurden auch die Regioisomere **6** in geringen Mengen in den Reaktionsmischungen gefunden. Obgleich die Kondensationsreaktionen normalerweise in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder CHCl<sub>3</sub> durchgeführt wurden, konnten die besten Ergebnisse für die Kondensation zwischen **2** und den Anilinen **3f** oder **3g** in Methanol erhalten werden (Nr. 11 bzw. 13). Das Chinol **7**<sup>[14]</sup> (Tol = TolyI = CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) reagierte mit den Anilinen glatt bei Raumtemperatur zu *N*-Aryl-*p*-chinolimininen **8** [Gl. (2); Tabelle 1, Nr. 14–17].<sup>[15, 16]</sup>



Erwartungsgemäß konnten einige Kondensationsreaktionen, die zu Chinoniminacetalen und Chinolimininen führten, auch mit TsOH (4-Methylbenzolsulfonsäure) bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Allerdings waren die Reaktionsmischungen unter diesen Bedingungen weniger einheitlich, und nach wenigen Stunden trat eine Zersetzung der Imine ein. Wichtig ist, daß auch Einelektronen-Oxidationsmittel wie (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] und AgBF<sub>4</sub> die Umsetzung zwischen **2** und **3b** katalysierten. Diese Ergebnisse deuten auf die Bildung eines Anilinradikalkations als aktive acide Spezies während der Katalyse hin.<sup>[17, 18]</sup> Tatsächlich fand zwischen **2** und **3b** keine Reaktion statt, wenn die Reagentien in zuvor sorgfältig von Sauerstoff befreitem CDCl<sub>3</sub> gerührt worden waren. Wurde die Reaktionsmischung kurz der Luft ausgesetzt, so fand die gewünschte Kondensationsreaktion unter Bildung von **5b** statt (Tabelle 1, Nr. 5). Andererseits fand keine Kondensation von Alkylaminen mit Acetalen unter den genannten Bedingungen statt, und basischere Amine wie Et<sub>3</sub>N inhibierten die Reaktion.

Interessanterweise ist *p*-Nitroanilin **3c** ungefähr fünfmal reaktiver gegenüber dem Diacetal **2** (Raumtemperatur, CDCl<sub>3</sub>) als *p*-Methoxyanilin **3b**. Die höhere Acidität des Radikalkations von Anilinen mit elektronenziehenden Gruppen<sup>[19]</sup> steht im Einklang mit der größeren Reaktivität des weniger nucleophilen *p*-Nitroanilins **3c** bei der Kondensa-

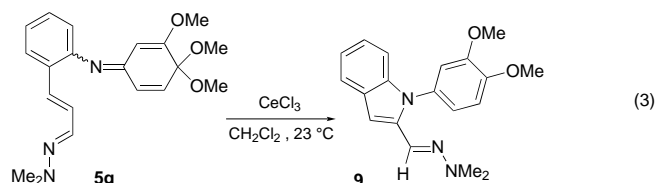
Tabelle 1. Reaktionen der Acetale **1**, **2** und **7** mit den Anilinen **3** [Gl. (1) und (2)].

Nr.	Acetal	Anilin	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Solvens	T [°C]	Produkt ( <i>anti</i> / <i>syn</i> )	Ausb. [%]
1	<b>1</b>	<b>3b</b>	H	OMe	CHCl <sub>3</sub>	65	— <sup>[a]</sup>	—
2	<b>1</b>	<b>3c</b>	H	NO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	36	<b>4c</b>	60
3	<b>1</b>	<b>3g</b>		H	—	80	<b>4g</b>	35
4	<b>2</b>	<b>3a</b>	H	H	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	36	<b>5a</b> (3:2)	68
5	<b>2</b>	<b>3b</b>	H	OMe	CHCl <sub>3</sub>	65	<b>5b</b> (2:1) <sup>[b]</sup>	95
6	<b>2</b>	<b>3c</b>	H	NO <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	23	<b>5c</b> (3:1) <sup>[c]</sup>	77
7	<b>2</b>	<b>3d</b>	OMe	H	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	23	<b>5d</b> (2:1) <sup>[d]</sup>	59
8	<b>2</b>	<b>3d</b>	OMe	H	CHCl <sub>3</sub>	65	<b>5d</b> (3:2)	83
9	<b>2</b>	<b>3e</b>	Br	H	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	36	<b>5e</b> (3:2)	82
10	<b>2</b>	<b>3f</b>		H	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	23	<b>5f</b> (3:2)	40
11	<b>2</b>	<b>3f</b>		H	MeOH	23	<b>5f</b> (3:2)	100
12	<b>2</b>	<b>3g</b>		H	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	23	<b>5g</b> (2:1)	62
13	<b>2</b>	<b>3g</b>		H	MeOH	23	<b>5g</b> (2:1)	95
14	<b>7</b>	<b>3a</b>	H	H	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	23	<b>8a</b> <sup>[e]</sup>	55
15	<b>7</b>	<b>3b</b>	H	OMe	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	23	<b>8b</b> <sup>[e]</sup>	100
16	<b>7</b>	<b>3c</b>	H	NO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	23	<b>8c</b> <sup>[e]</sup>	50 <sup>[f]</sup>
17	<b>7</b>	<b>3g</b>		H	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	23	<b>8g</b> <sup>[e]</sup>	83

[a] Es fand keine Reaktion statt. [b] Das Regioisomer **6b** wurde ebenfalls gebildet (10 %). [c] Das Regioisomer **6c** wurde ebenfalls gebildet (5 %). [d] Das Regioisomer **6d** wurde ebenfalls gebildet (20 %). [e] Ein 1:1-Gemisch von *R,R*-Schwefel- und *S,S*-Schwefel-Diastereomeren. [f] Zusätzlich wurden die Verbindungen **A** und **B** in 40 % Ausbeute erhalten.<sup>[16]</sup>

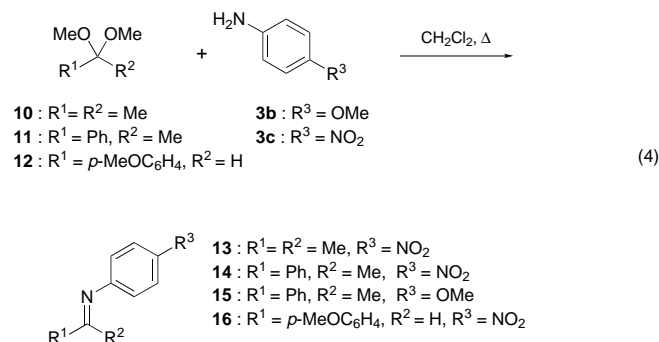
tionsreaktion (vgl. Nr. 1, 2 und Nr. 5, 6). Folglich wird die Bildung der Imine wahrscheinlich vom Anilinradikalkation oder der Säure, die bei seiner Zersetzung freigesetzt wird, katalysiert. In Übereinstimmung mit dieser Annahme sollte in einem Konkurrenzexperiment das acidere Radikalkation von *p*-Nitroanilin **3c** die Bildung des Imins des nucleophileren Anilins fördern können. Tatsächlich wurde bei der Umsetzung eines Gemischs von **3b**, **3c** und **2** (1:1:1) in  $\text{CDCl}_3$  bei Raumtemperatur nur die Bildung des Imins **5b** festgestellt.

Ein wichtiger Befund war, daß bei diesem Prozeß säurelabile Substrate isoliert werden können. So reagierte das Diastereomergemisch **5g** (Nr. 13) in Anwesenheit von Protonensäuren glatt zum Indol **9** [Gl. (3)].<sup>[20]</sup> Im Rahmen



einer eingehenden Suche nach sauren Katalysatoren wurden mit  $\text{CeCl}_3$  (15 Mol-%,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 23 °C, 64 h; 90%) die besten Ergebnisse für die Cyclisierung erzielt. Diese wirklich bemerkenswerte Umsetzung beinhaltet vermutlich die Addition eines elektrophilen Stickstoffzentrums an das C2-Atom der Seitenkette unter Bildung eines benzyllischen Carbokations.

Einfache Acetale von Ketonen und Aldehyden **10–12** reagierten auch mit den Anilinen **3b** und **3c** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Beim Erhitzen unter Rückfluß wurden die Schiff-Basen **13–16** in quantitativer Ausbeute erhalten [Gl. (4)].<sup>[21]</sup> In Übereinstim-



mung mit den oben genannten Argumenten war das Anilin **3c** bei der Kondensation mit Acetophenondimethylacetal **11** reaktiver als das Derivat **3b**. Wenn man **3b** und **3c** gleichzeitig in der Reaktion mit **11** ( $\text{CDCl}_3$ , Raumtemperatur) einsetzte, so wurde die selektive Bildung von **15** festgestellt.

Wir haben eine neue Umsetzung von Acetalen mit Arylaminen entdeckt, die ohne Katalysator zu den entsprechenden Iminen führt. Die vorhandenen Hinweise lassen vermuten, daß die Reaktion von einem aciden Radikalkation katalysiert wird, das über eine Einelektronen-Oxidation des Arylamins in situ gebildet wird. Diese Umsetzung ist insbesondere zur einfachen Herstellung von säurelabilen Chinoniminacetalen und Chinolimininen geeignet.

## Experimentelles

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Umsetzungen aus Tabelle 1 [Gl. (1), (2) und (4)]: Eine Lösung der Acetale **1**, **2** oder **7** (0.5 mmol) oder **10–12** und des entsprechenden Anilins **3** (0.5 mmol) wurde im entsprechenden Lösungsmittel (5 mL) bei der angegebenen Temperatur 24–48 h gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (Dünnschichtchromatographie) wurde das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand durch Flash-Chromatographie gereinigt (Hexan/EtOAc; die spektroskopischen Daten können den Hintergrundinformationen entnommen werden).

**9**: Eine Mischung aus **5g** (23 mg, 0.07 mmol) und  $\text{CeCl}_3$  (4 mg, 0.01 mmol) wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) bei 23 °C 64 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser ausgeschüttelt. Nach extraktiver Aufarbeitung und Chromatographie (Hexan/EtOAc 7:3) wurde das Indol **9** als farbloser Feststoff erhalten (19 mg, 90%): Schmp. 158–160 °C;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.68–7.57 (m, 1 H), 7.15–7.08 (m, 3 H), 7.00–6.85 (m, 5 H), 3.99 (s, 3 H), 3.77 (s, 3 H), 2.90 (s, 6 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 149.20, 148.47, 138.82, 137.64, 130.59, 128.16, 123.76, 121.67, 120.38 (2 C), 111.63, 111.01, 110.00, 98.83, 56.01 (2 C), 42.58 (2 C) (ein C-Signal wurde nicht beobachtet); EI-MS:  $m/z$  (%): 323 (100,  $[M^+]$ ), 279 (38), 265 (41); HR-MS: ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ : 323.1634; gef.: 323.1634.

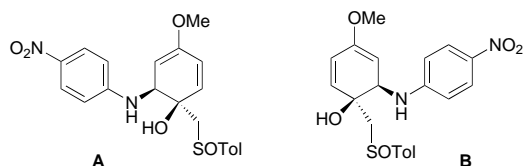
Eingegangen am 16. Oktober 1998 [Z12533]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1449–1452

**Stichwörter**: Acetale • Chinone • Radikationen • Schiff-Basen

- Übersichtsartikel: a) *The Chemistry of Quinonoid Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1988**; b) C. Grundmann, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Vol. 7/3b, **1977**.
- Für neuere Anwendungen von *p*-Chinonmonoimininen in der Synthese siehe: a) T. A. Engler, W. Chai, K. O. LaTessa, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 9297, zit. Lit.; b) T. A. Engler, W. Chai, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 6969.
- Für Synthesen mit *p*-Chinonbisimininen siehe: a) T. A. Engler, J. Wanner, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 6135; b) T. A. Engler, S. P. Meduna, K. O. LaTessa, W. Chai, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 8598; c) D. L. Boger, H. Zarrinmayeh, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1379; d) D. L. Boger, R. S. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 4796; e) T. J. Holmes, R. G. Lawton, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3146.
- T. A. Engler, W. Chai, K. O. Lynch, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 7003.
- a) R. Adams, W. Reifschneider, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1958**, 23; b) R. Adams, J. H. Looker, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 1145; c) R. Adams, L. Whitaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 658.
- a) J. S. Swenton, B. R. Bonke, C.-P. Chen, C.-T. Chou, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 51; b) J. S. Swenton, B. R. Bonke, W. M. Clark, C.-P. Chen, K. V. Martin, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2027; *N*-Acyl-*p*-chinoliminether: c) M. Novak, J. S. Helmick, N. Oberlies, K. S. Rangappa, W. M. Clark, J. S. Swenton, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 867; d) J. S. Swenton, T. N. Biggs, W. M. Clark, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5607.
- C.-P. Chen, C.-T. Chou, J. S. Swenton, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 946.
- a) S. P. Harmaker, D. T. Sawyer, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 3579; b) T. E. Young, W. T. Beidler, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4833; c) T. E. Young, B. W. Babbitt, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 562.
- J. S. Swenton, C. Shih, C.-P. Chen, C.-T. Chou, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2019.
- M. Kobayashi, K. Uneyama, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3902.
- a) A. M. Echavarren in *Advances in Nitrogen Heterocycles*, Vol. 2 (Hrsg.: C. J. Moody), JAI, Greenwich, **1996**, Kap. 5; b) J. M. Cuerva, A. M. Echavarren, *Synlett* **1997**, 173.
- a) D. R. Henton, R. L. McCreery, J. S. Swenton, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 369; b) D. R. Henton, K. Anderson, M. J. Manning, J. S. Swenton, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 3422; c) M. G. Dolson, J. S. Swenton, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2361.
- A. M. Echavarren, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4255.
- a) M. C. Carreño, M. Pérez González, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4893; b) M. C. Carreño, M. Pérez González, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 9128.

- [15] Die Derivate **8** wurden als 1:1-Gemische von C4-Epimeren erhalten.  
 [16] a) *p*-Nitroanilin **3c** gab mit **7** stereoselektiv<sup>[16b]</sup> in einer S<sub>N</sub>2'-artigen Reaktion die Produkte **A** und **B** (Verhältnis 1:1, 40 %) und daneben die entsprechenden Iminderivate (50 %, 1:1-Gemisch von Diastereomeren). In Übereinstimmung mit dem erwarteten stereodirigierenden



Effekt der vicinalen Hydroxy- und der sperrigen *p*-Toluolsulfinylmethylgruppe<sup>[16b]</sup> vermuten wir, daß die Hydroxy- und die Anilineinheit zueinander *cis*-ständig sind. b) M. C. Carreño, M. Pérez González, M. Ribagorda, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 3687.

- [17] Das Wurster-Reagens (*N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,4-phenyldiamin) fördert den Kondensationsprozeß nicht. Die Zersetzung des gebildeten Anilinradikalkations liefert das für die Katalyse notwendige Proton. Eine Übersicht über Reaktionen, die durch Radikalkationen gefördert werden, findet sich in: M. Schmittel, A. Burghart, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2658; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2550.  
 [18] Zur Bildung von Radikalkationen aus Aminen in chlorierten Lösungsmitteln siehe: E. A. Fitzgerald, P. Wüelfing, H. H. Richtol, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 2737.  
 [19] X.-M. Zhang, F. G. Bordwell, J. E. Bares, J.-P. Cheng, B. C. Petrie, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3051, zit. Lit.  
 [20] a) Die Umsetzung von **5g** mit TsOH · H<sub>2</sub>O (10 Mol-%) als Katalysator in THF bei 23 °C lieferte **9** in 52 % Ausbeute. b) Der Ringschluß zur Bildung des Indols fand auch bei **5f** (mit Yb(OTf)<sub>3</sub> als Katalysator) statt. Details zur Ringschlußreaktion werden an anderer Stelle publiziert.  
 [21] Für die säurekatalysierte Umsetzung von Acetalen und Aminen siehe: a) J. Hoch, *Compt. Rend.* **1935**, *201*, 560; b) T. Mukaiyama, K. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1963**, *36*, 99; c) H. Heaney, M. T. Simcox, A. M. Z. Slawin, R. G. Giles, *Synlett* **1998**, 640.

## Phasenumwandlungen und elektronische Eigenschaften mesoporöser Molybdänoxide mit ringförmiger Struktur\*\*

David M. Antonelli\* und Michel Trudeau

Von hochgeordneten, porösen Übergangsmetalloxiden wird erwartet, daß sie für viele Anwendungen geeignet sind, bei denen flexibles Redoxverhalten und besondere magnetische und elektronische Eigenschaften erforderlich sind. Dazu

zählen etwa die Synthese von Quantendrähten und Nanomagnetvorrichtungen, das Design von Wasserstoffspeichermaterialien für Batterien, die Entwicklung neuer Katalysatoren zur Oxidation organischer Substrate sowie die Herstellung von Wellenleitern, Membranen und Sensorkomponenten. Durch Änderung der Synthesebedingungen lassen sich die Porositäten der Metalloxide sowohl im Nanometer<sup>[1–3]</sup> als auch im Mikrometermaßstab gezielt beeinflussen.<sup>[4,5]</sup> Hexagonal gepackte mesoporöse Siliciumoxide können in vielen verschiedenen Morphologien, darunter ring- und scheibenförmige,<sup>[6–8]</sup> hergestellt werden, was zeigt, daß nicht nur die meso- und makroskopische Porosität eines Materials einstellbar ist, sondern die Gesamtform der Oxide und deren makroskopische Anordnung kontrollierbar ist, so daß geordnete Materialien mehrerer Größenordnungen erhältlich sind. Wir beschreiben hier die Synthese von halbleitenden, mesostrukturierten Molybdänbronzen mit gemischten Oxidationsstufen, die selektiv in Ringform entstehen und deren Durchmesser mehrere hundert Nanometer betragen.

Mesoporöse, d<sup>0</sup>-konfigurierte Metallzentren aufweisende Oxide des Niobs,<sup>[3,9]</sup> Tantals,<sup>[10]</sup> Zirconiums,<sup>[11–13]</sup> Titans<sup>[14]</sup> und Hafniums<sup>[15]</sup> wurden hergestellt, es sind hingegen nur wenige mesoporöse Oxide mit Metallzentren bekannt, deren d-Schalen teilweise gefüllt sind. Das Vorhandensein ungepaarter Elektronen in den Wänden der Mesostrukturen sollte ungewöhnliche magnetische und elektronische Eigenschaften bedingen, die den d<sup>0</sup>-Materialien fehlen. Mesoporöse Manganoxide mit Metallzentren in verschiedenen Oxidationsstufen wurden durch eine Flüssigkristall-Templatsynthese erhalten.<sup>[8]</sup> Bei diesem Material handelt es sich um das erste leitfähige mesoporöse Oxid. Um die magnetischen Eigenschaften ungepaarter Elektronen in Metalloxidmaterialien zu nutzen, war die Synthese eines mesoporösen d<sup>1</sup>-Mo<sup>V</sup>-Oxids unser Ziel.

Es ist bekannt, daß die Selbstzusammenlagerung von W<sup>VI</sup>- und Mo<sup>VI</sup>-Oxiden in Gegenwart von kationischen Detergentien zur Bildung hexagonal gepackter Detergentsalze von W- und Mo-Oxoclustern führt, die sich beim Entfernen des Detergens als instabil erwiesen.<sup>[16]</sup> Mesoporöse Niob- und Tantaloxide lassen sich durch Binden von Amintemplaten an M(OEt)<sub>5</sub> (M = Nb, Ta), anschließende Hydrolyse und Entfernen des Templats durch Umsetzung mit Säure herstellen. Analog dazu konnte Mo(OEt)<sub>5</sub> mit Dodecylamin in unterschiedlichen Konzentrationen kombiniert und anschließend hydrolysiert werden. Unter der Annahme, daß die geringere Lewis-Acidität von d<sup>1</sup>-Mo-Zentren verglichen mit der von d<sup>0</sup>-Nb-Zentren das Binden von Dodecylamin verlangsamen würde, synthetisierten wir einen dimeren Molybdänethoxidkomplex (Schema 1) mit einer verbrückenden Dodecylimidogruppe, so daß die benötigte Detergens-Metall-Bindung bereits vor der Hydrolyse vorhanden war.

Durch die Stöchiometrie des Komplexes war auch sichergestellt, daß das 2:1-Verhältnis von Metallzentren zu Detergens, das zur Synthese von Nb-TMS1 optimal ist, eingehalten wurde. Gab man bei pH-Werten zwischen 3 und 7 Wasser zu Ethanollösungen dieses Komplexes, entstanden schaumige, braune Lösungen, die beim zweiwöchigen Altern bei 90 °C zum mesostrukturierten Molybdänoxid Mo-TMS1 reagierten. Dessen Röntgenpulverdiffraktogramm enthält das sehr inten-

[\*] Dr. D. M. Antonelli  
 Department of Chemistry and Biochemistry  
 University of Windsor  
 Windsor ON (Kanada)  
 Fax: (+1) 519 973-7098  
 E-mail: danton@server.uwindsor.ca

Dr. M. Trudeau  
 Emerging Technologies, Hydro-Québec Research Institute  
 1800 Boul. Lionel-Boulet, Varennes, Québec, J3X 1S1 (Kanada)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Royal Society unterstützt. Wir danken Julian Thorpe (University of Sussex) für seine Hilfe bei den TEM-Aufnahmen.